

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## WO0006300

Publication Title:

METHOD FOR PRODUCING HIGH-PERFORMANCE MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC FUNCTION AND DEVICE THEREFOR

Abstract:

Disclosed is a method and an apparatus are provided which can efficiently produce a functional material having a satisfactory level of photocatalytic activity. A photocatalyst coating composition comprising a photocatalytic metal oxide and/or a precursor of the photocatalytic metal oxide is coated on the surface of a substrate. The surface of the coated substrate is rapidly heated to fix the photocatalytic metal oxide onto the surface of the substrate. This r  
335

apid heating can realize the production of a functional material having a satisfactory level of photocatalytic activity in an efficient manner. The apparatus, which can continuously carry out the rapid heating immediately after the production of the substrate, can produce the functional material having photocatalytic activity in an efficient manner.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 35/02, C09D 1/00, 5/00, B05D 5/00, 7/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/06300</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04126</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月30日(30.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/230120 1998年7月30日(30.07.98) JP 特願平10/316847 1998年10月19日(19.10.98) JP 特願平11/14868 1999年1月22日(22.01.99) JP 特願平11/164364 1999年6月10日(10.06.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東陶機器株式会社(TOTO LTD.)(JP/JP) 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 Fukuoka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小林秀紀(KOBAYASHI, Hideki)(JP/JP) 佐伯義光(SAEKI, Yoshimitsu)(JP/JP) 田中伸二(TANAKA, Shinji)(JP/JP) 中島 靖(NAKASHIMA, Yasushi)(JP/JP) 真弓禎隆(MAYUMI, Yoshitaka)(JP/JP) 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>METHOD FOR PRODUCING HIGH-PERFORMANCE MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC FUNCTION AND DEVICE THEREFOR</b></p> <p>(54)発明の名称 光触媒機能を有する機能材の製造方法およびそのための装置</p> <div data-bbox="203 1354 1404 1585"> <p>(a) (b)</p> </div> <p>(57) Abstract A method capable of efficiently producing a high-performance material having a high-performance photocatalytic function and a device for the method. A photocatalytic coating composition containing a photocatalytic metal oxide and/or its precursor is applied onto the surface of a base material and the surface of the base material is then quickly heated to fix the photocatalytic metal oxide on the surface. This quick heating makes it possible to efficiently produce a high-performance material having a high-performance photocatalytic function. A device capable of performing this quick heating continuously immediately after the production of the base material can efficiently produce a high-performance material having a photocatalytic function.</p>		

十分な性能を有する光触媒機能を有する機能材を効率よく製造可能な方法およびそのための装置が開示されている。

基材表面に、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含む光触媒コーティング組成物を塗布し、その後基材表面を急速加熱して、光触媒性金属酸化物を前記基材表面に固定させる。この急速加熱によって、十分な性能の光触媒機能を有する機能材が効率よく製造することができる。また、この急速な加熱を基材の製造の直後に連続して実施することができる装置により、光触媒機能を有する機能材を効率よく製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴイエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## 光触媒機能を有する機能材の製造方法およびそのための装置

## [発明の背景]

発明の分野

本発明は、廃水処理、有害ガス等の浄化に優れた抗（殺）菌機能、脱臭機能、防汚機能を発揮する光触媒機能を有する機能材の製造方法およびそのための装置に関する。

背景技術

近年、生活排水や産業廃水等による水質汚染や、悪臭や、居住空間や作業空間でのMRSAに代表される菌やカビによる汚染等の環境汚染が進み、社会問題となっている。

光を照射することにより、菌やカビ、悪臭成分等の有機化合物に対して酸素分子の吸着あるいは脱着を起こさせ、分解（酸化）を促進する機能を発揮する物質として、光触媒が注目されている。光触媒を基材表面に固定することで、表面の清浄化を図る試みが数多く行われている。

さらに、PCT/WO96/29375号公報は、基材表面に形成された光触媒含有層表面が、光触媒の光励起に応じて、高度の親水性（例えば、水との接触角に換算して $10^{\circ}$ 以下）を呈することを開示している。この性質を利用して、ガラス、レンズ、鏡等の透明部材の防曇・視界確保性向上、物品表面の水洗浄性・降雨洗浄性向上等を図ることが出来るとされている。

このような光触媒の機能を利用した機能性材料の製造は、光触媒性金属酸化物またはその前駆体を含んだ塗工液を用意し、それを塗布し、乾燥または焼結させることで行われていた。例えば、チタンアルコキシドとアルコールアミン類とから調製されたチタニアゾル、または $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SrTiO_3$ 等の粒子を水系の溶媒に分散させて調製したゾルを基材表面に塗布し、乾燥または焼結させることで製造されている。より具体的には、特許第2517874号明細書に開

示されるように、チタニアゾルを基板にコーティングした後、室温から徐々に600℃～700℃の最終温度にまで、加熱昇温して焼成し、光触媒を固着させる方法により製造されている。

#### [発明の概要]

本発明者らは、今般、十分な性能の光触媒機能を有する機能材が急速な加熱により効率よく製造することができるとの知見を得た。また、この急速な加熱を基材の製造の直後に連続して実施することで光触媒機能を有する機能材をさらに効率よく製造することができるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

従って、本発明は、十分な性能を有する光触媒機能を有する機能材を製造可能な方法およびそのための装置の提供をその目的としている。

そして、本発明による光触媒機能を有する機能材の製造方法は、  
基材表面に、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含む光触媒コーティング組成物を塗布し、

前記基材表面を急速加熱して、前記光触媒性金属酸化物を前記基材表面に固定させることを含んでなるものである。

さらに、本発明による光触媒機能を有する機能材の製造装置は、  
基材表面に、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含む光触媒コーティング組成物を塗布する塗布手段と、

前記基材表面を急速加熱して、前記光触媒性金属酸化物を前記基材表面に固定させる加熱手段と  
を少なくとも備えてなるものである。

本発明による方法および装置によれば、光触媒性金属酸化物を基材表面に短時間で確実に固着させることができると共に、表面の平滑性が高く、光触媒機能に優れ、また耐摩耗性、耐薬品性に優れた機能材を得ることができる。また、製造装置を小規模化することができ、製造工程の簡略化、省スペースを実現する。さらに、加熱に要する時間を短縮することで、コストの軽減や発生する排気ガスの減少を図れるとの利点を得ることができる。

## [図面の簡単な説明]

図1は、図1(a)および(b)は、本発明による光触媒機能を有する機能材の製造方法の説明図である。基材1に塗布された光触媒コーティング組成物の層2aは、急速加熱によって、光触媒機能を基材1に付与する薄膜2bとなる。

図2は、図2(a)および(b)は、本発明による光触媒機能を有する機能材の製造方法の説明図である。基材1に塗布された光触媒コーティング組成物の層2aおよびバインダーと溶剤とからなる層4aは、急速加熱によって、光触媒機能を基材1に付与する薄膜2bとなり、層4aは非架橋酸素を有し親水性の發揮に寄与する層4bとなる。

図3は、本発明による機能材の製造装置の説明図である。図に示す装置は、基材としてまずいわゆる陶器を製造する成形装置5、施釉装置6、および焼成装置7からなる装置と、光触媒コーティング組成物の塗布装置8、急速加熱装置9、および冷却領域10とからなる本発明による装置とが連続して配設され、さらに各装置内および装置間において連続して基材を搬送可能な搬送装置16を備えている。

図4は、図3中の急速加熱装置9の構造を模式的に表した図である。急速加熱装置9は、発熱体21と、それを覆いかつ加熱空間を形成する耐熱材料22と、加熱しようとする基材23を前記加熱空間内に保持しかつ図中の矢印A方向に基材を搬送する搬送手段16と、前記加熱空間に基材を搬入搬出するための搬入口24と搬出口25とからなる。

図5は、光触媒コーティング組成物の塗布の前に、基材表面を予備加熱する予備加熱装置11および前記組成物が塗布された基材を乾燥させる乾燥装置12を備えた装置を示す図である。

## [発明の具体的説明]

多機能材の製造方法

## (a) 基材

本発明は、光触媒機能を有する機能材の製造方法である。光触媒機能を有することによって基材に付与される機能には種々の機能が含まれ、例えば親水性、抗菌性、防汚性、防藻性、防曇性、NO<sub>x</sub>の浄化、帯電防止の機能などが挙げられ

る。従って、本発明による方法によって製造される「機能材」とは、光触媒機能を付与された結果、上記の種々の機能のうち少なくとも一つの機能を有するに至った材料を意味する。本発明による方法が適用可能な「基材」の例としては、金属、無機材料、有機材料およびそれらの複合材であることができ、具体的には、内装材、外装材、タイル、衛生陶器、食器、ケイカル板、セメント押し出し成形板等の建材もしくはセラミック基板、半導体等のニューセラミックス、磚子、ガラス、鏡、木材、樹脂などが挙げられる。

#### (b) 光触媒コーティング組成物

本発明による製造法にあっては、まず、上記基材に塗布する光触媒コーティング組成物材を用意する。

本発明による方法に用いられる光触媒コーティング組成物は、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含んでなる。

本発明において光触媒性金属酸化物とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質を意味する。このような光触媒性酸化物によれば、いわゆる酸化還元反応により有機化合物を分解し、あるいは雰囲気中の水分子を吸着させる等により極めて高い程度の親水性を呈するに至る。本発明の好ましい態様によれば、光触媒性金属酸化物は、好ましくは、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、および $\text{V}_2\text{O}_5$  からなる群から選択される。

また、本発明にあってこの光触媒コーティング組成物は、光触媒性金属酸化物の前駆体を含んでなることができる。ここで、光触媒性金属酸化物の前駆体とは後記する急速加熱によって上記の光触媒性金属酸化物となるものを意味する。本発明の好ましい態様によれば、このような前駆体として、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Fe}$ 、および $\text{V}$ からなる群から選択される金属を少なくとも一つ以上を含んでなる化合物であって、後記する急速加熱により対応する光触媒性金属酸化物となるものが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、この光触媒コーティング組成物は、バインダ



ーをさらに含んでなるのが好ましい。バインダーの添加によって光触媒性金属酸化物をさらに強固に基材表面に固着させることができるので有利である。バインダーの好ましい具体例としては、後記する、無機酸化物粒子、シリコン樹脂皮膜を形成可能なシリコン樹脂皮膜前駆体、およびシリカ皮膜を形成可能なシリカ皮膜前駆体からなる群から選択される少なくとも一種と溶媒との混合物が挙げられる。さらに、バインダーの好ましい別の例としては、一般式  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ （ここでMeはアルカリ金属を表す）で表されるアルカリシリケート（例えば、水ガラス、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、およびシリカ）が挙げられ、これとSi、Al、K、Li、Na、Cs、Ca、Mg、Ti、P、B、Zr、もしくはCeなどのランタノイドまたはそれらの化合物との混合物もまた好ましく用いられる。Si、Al、K、Li、Na、Cs、Ca、Mg、Ti、P、B、Zr、およびCeの化合物とは、一般式MO、MOH、MX、またはMOR（ここで、Mは上記元素を表し、Xはハロゲン原子を表し、Rはアルキル基を表す）で表される化合物を意味する。これら化合物の具体例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_3$ 、 $\text{Si(OH)}$ 、 $\text{Al(OH)}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$  等が挙げられる。これら混合物からなるバインダーを利用することにより、良好な性能の光触媒機能を有する機能材が得られる。より具体的には、暗所での親水性の維持性が高く、油污れが水により容易に除去可能な機能材が得られる。さらに、負の表面電荷を有する機能材が得られる。また、表面の帯電半減期が短い（好ましくは10秒以下である）機能材が得られる。さらに、高い表面強度（本発明の好ましい態様によれば、鉛筆硬度で2H以上の硬度）を有することから化学的、物理的耐久性能に優れた機能材を得ることができる。

また、アルカリシリケートと共に、またはアルカリシリケートに代えて、アルカリシリケートの前駆体を用いることもでき、このようなアルカリシリケートの前駆体としては、Li、K、Na、Siの水酸化物等が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、光触媒コーティング組成物中の光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体の濃度は、固形分濃度で0.001重量%～35重量%であることが好ましく、より好ましくは0.1重量%～10重量%の範囲である。上記範囲にあることで、良好な性能および良好な強度を有する光触

媒性の表面が得られる。さらに、表面が均一かつ平滑で、良好な光沢を有する機能材を得ることができる。

さらに、前記光触媒コーティング組成物は、後記する機能材表面に非架橋酸素を多く生成させることができる。ここで、非架橋酸素とは次の意味を表す。バインダー成分の多くは $M-OH$ （ここで、 $M$ は金属元素を表し、具体的には $M$ は $Si$ 、 $Ti$ 、 $Al$ 、 $Zr$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Bi$ などである）が、急速加熱によって架橋し、 $M-O-M$ 結合を形成することで高分子化して、光触媒性金属酸化物を伴いながら基材表面に固着する。このとき、一部の $M-OH$ は形成される高分子の分子中に取り込まれながら、 $M-O-M$ 結合を形成することなしに存在する。さらに、この $M-OH$ の一部は前記光触媒コーティング組成物に存在したイオン種（例えば、ナトリウムなど）とイオン結合して、可逆的に $M-OH$ となりうる $M-O^-X^+$ （ここで、 $X$ はナトリウムイオンなどのカチオンを表す）となる。さらに、本発明者らの得た知見によれば、後記する急速加熱条件下にあっては、 $M-O-M$ 結合もまた、空気中の水分子との接触によって $M-OH$ 結合に解離することが観察された。これら $M-OH$ および $M-O^-X^+$ を本発明にあっては、非架橋性酸素と呼ぶ。この非架橋性酸素は、水分子と極めてなじみやすく、基材表面に空気中の水分子を取り込みすらする。さらに、水が基材表面と接触すると、非架橋酸素は、水よりも先に基材表面に存在していた分子よりも水分子と結合しやすいことから、先に基材表面に存在していた分子と水分子とが入れ替わり、これによって先に基材表面に存在していた分子が脱落する。よって、この非架橋性酸素が基材表面に存在することにより、光触媒性金属酸化物が呈する親水性と相まって、基材表面は極めて高い親水性を呈する。この親水性の結果、親水性の汚れは無論のこと、親油性の汚れも容易に水により洗い流すことが可能となるとの利点を得られる。

本発明の好ましい態様によれば、前記光触媒コーティング組成物は、バインダーを、光触媒性金属酸化物およびその前駆体 1 重量部に対して 0.001～100 重量部含んでなることが好ましく、より好ましくは 0.1～5 重量部含んでなる。バインダーと光触媒性金属酸化物との量を上記範囲におくことで、急速加熱に必要な温度があまり高くならず、また良好な性能の機能材を得ることができる。

本発明の好ましい態様によれば、光触媒コーティング組成物は、金属および／または金属酸化物、例えば、Cu、Ag、Ni、Fe、Zn、Pt、Au、Rh、V、Cr、Co、Mn、W、Nb、Sb、および白金族金属ならびにそれらの酸化物から選択される金属または金属酸化物の少なくとも一種、をさらに含んでなることができる。この金属および金属酸化物の好ましい例としては、Cu、Ag、Pt、Co、Fe、Ni、Cu<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>O、Au、Zn、Cr、MnおよびMoからなる群から選択される少なくとも一種の金属粒子である。これら金属または金属酸化物を添加した場合、形成される被膜は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。また、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属または酸化物は、光触媒の酸化還元活性を増強させ、その結果有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができることから添加が好ましい。また、金属酸化物の別の好ましい例としては、Si、Al、K、Li、Na、Cs、RbおよびFrからなる群から選択される少なくとも一種の金属の酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物を添加することにより、形成される被膜の親水性を向上させることができる。なお、この場合、金属酸化物は前述のバインダーとしての機能も同時に備えるものとして添加されてもよい。

さらに本発明の好ましい態様によれば、上記の金属および金属酸化物は、光触媒性金属酸化物の表面に担持されてなるものであることが好ましい。上記の金属および金属酸化物の光触媒性金属酸化物の表面への担持は、例えば、光触媒粒子のゾルに、硝酸銀、酢酸銅などの金属塩を添加し、これに紫外光等を照射して、光触媒粒子表面に金属をあらかじめ光還元固定化する方法、あるいは光触媒粒子を基材表面に固定化した後、硝酸銀、酢酸銅等の金属塩を塗布し、紫外線等の照射により、後的に光触媒粒子表面に金属を担持させる方法、さらにはこれら金属を光触媒にドーピングする方法により行うことができる。

さらに本発明の好ましい態様によれば、前記光触媒コーティング組成物は界面活性剤を含んでなることが好ましい。界面活性剤の添加によって、基材表面に光触媒コーティング組成物を均一に塗布することが可能となる。

本発明の最も好ましい態様によれば、光触媒コーティング組成物は、基本的に、

(1) 光触媒性金属酸化物と、

(2) 無機酸化物粒子、シリコーン樹脂皮膜を形成可能なシリコーン樹脂皮膜前駆体、およびシリカ皮膜を形成可能なシリカ皮膜前駆体からなる群から選択される少なくとも一種と、そして

(3) 溶媒と  
とを含んでなる。

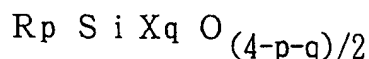
この光触媒性金属酸化物の平均結晶子径は、好ましくは100nm以下である。その上限は好ましくは20nm程度以下であり、より好ましくは10nm程度以下である。また、その下限は好ましくは1nm程度以上であり、より好ましくは3nm程度以上である。光触媒粒子の平均結晶子径が上記範囲にあることで、親水化作用を十分に発揮し、かつ組成物を適用した表面が粒子による可視光の散乱により透明性を失ってしまうことを防止できる。

本発明による組成物に利用可能な無機酸化物粒子の例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、ボロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、無定型チタニア、ハフニア等の単一酸化物に加え、チタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム、水ガラス、アルミノケイ酸塩、リン酸カルシウム等の複合酸化物が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、これら無機酸化物は、水を分散媒とした水性コロイド、またはエチルアルコール、イソプロピルアルコールまたはエチレングリコールなどの親水性溶媒にコロイド状に分散させたオルガノゾルの形態とされるのが好ましい。特に、コロイダルシリカの利用が好ましい。

無機酸化物粒子の粒径は特に限定されないが、水性コロイドまたはオルガノゾルの形態とされたとき5～50nm程度の粒径が、最終的な光触媒性親水性被膜の光沢、濁り、曇り、透明性等の観点から好ましい。

また、本発明による組成物に利用可能なシリコーン皮膜を形成可能なシリコーン皮膜前駆体の好ましい例としては、平均組成式

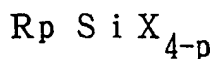


(式中、

Rは、水素原子および有機基の一種または二種以上の基からなる群から選択される基であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、  
 pは $0 < p < 2$ を、qは $0 < q < 4$ をそれぞれ満足する数である）で表される  
 シロキサンが挙げられる。

また、本発明による組成物に利用可能なシリコーン皮膜を形成可能なシリコーン皮膜前駆体の別の好ましい例としては、一般式



(式中、

Rは、先に定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、  
 pは1または2である）で表される加水分解性シラン誘導体が挙げられる。

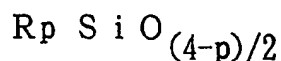
ここで、Rが表す有機基とは、アルキル（より好ましくは炭素数1～18の非置換アルキル、最も好ましくは炭素数3～18のアルキルである）またはアリール（好ましくはフェニルである）を意味する。

上記加水分解性シラン誘導体の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、γ-グリコキシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、上記シロキサンとしては、上記の加水分解性シラン誘導体の部分加水分解および脱水縮重合、または上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトシシラン等の部分加水分解物との脱水縮重合により調製したものを利用することができる。

上記前駆体を後記する方法により部分的に加水分解または脱水縮重合することにより得られるシリコン樹脂は、下記の平均組成式で表されるものである：



(式中、

Rは、上で定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

pは $0 < p < 2$ を満足する数である)。

本発明による組成物に含まれる上記前駆体の添加量は適宜決定されてよいが、例えば光触媒粒子1重量部に対して、シリカ換算重量で10重量部以下が好ましく、より好ましくは5重量部以下であり、最も好ましくは1重量部以下であり、また0.05重量部以上が好ましく、より好ましくは0.1重量部以上であり、最も好ましくは0.2重量部以上である。

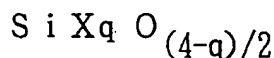
本発明による組成物に含まれる溶媒は、上記光触媒粒子および上記前駆体を安定に分散させ、最終的に親水化表面が得られる限り限定されないが、例えば水もしくは有機溶媒またはそれらの混合溶媒がその例として挙げられる。特に水もしくはアルコールまたはそれらの混合溶媒が好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、分子量60～300、好ましくは分子量60～100、の常温で液体のアルコールの利用が好ましい。

アルコールの好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、イソブタノール、n-ブタノール、2-メチルプロパノール、ペンタノール、エチレングリコール、モノアセトンアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテ

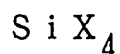
ル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ブトキシエタノール等が挙げられる。

また、シリカ皮膜前駆体の好ましい例としては、平均組成式



(式中、Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、qは $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシリケートが挙げられる。

また、シリカ皮膜前駆体の別の好ましい例としては、一般式



(式中、Rは、前記式で定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子である)で表される四官能加水分解性シラン誘導体が挙げられる。

さらに、上記四官能加水分解性シラン誘導体の好ましい具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等があげられる。

また、上記シリケートの好ましい具体例としては、上記四官能加水分解性シラン誘導体の部分加水分解および脱水縮重合などが挙げられる。

組成物の溶媒としては、水、アルコール等が利用できる。特に、分子量60～300の液状アルコールが好ましい。このようなアルコールは、蒸発が適度に遅いために、組成物を塗布する際に、組成物の分散性の溶媒蒸発を原因とする変動を抑制することができ、それによって透明かつ均一な塗膜を形成することが可能となるからである。

分子量60～300の液状アルコールの例としては、n-プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、イソブタノール、n-ブタノール、2-メチルプロパノール、ペンタノール、エチレングリコール、モノアセトンアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブ

ロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が好適に利用できる。

組成物は、上記成分に加えて、界面活性剤、重合硬化触媒、加水分解触媒、レベリング剤、抗菌金属、pH調整剤、香料、保存安定剤などを含んでなることができる。

重合触媒としては、アルミニウムキレート、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムイソブトキシド、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウム化合物；テトライソプロピルチタネート、テトラブトキシチタネートのようなチタン化合物；水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸カリウム、ギ酸カリウム、プロピオン酸カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのような塩基性化合物類；n-ヘキシルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン類、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノメチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノメチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシランのようなアミン化合物；錫アセチルアセトナート、ジブチル錫オクチレートのような錫化合物；コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートのような金属化合物類；リン酸、硝酸、フタル酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸のような酸性化合物類などが挙げられる。

加水分解触媒としては、pH 2～5の硝酸、塩酸、酢酸、硫酸、スルホン酸、マレイン酸、プロピオン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、吉草酸、乳酸、酪酸、クエン酸、リンゴ酸、ピクリン酸、ギ酸、炭酸、フェノール等が好適に利用できる。

レベリング剤としては、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブ



トキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1-プロポキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等が好適に利用できる。

(c) 光触媒コーティング組成物の基材への塗布

本発明による方法にあっては、上記の光触媒コーティング組成物を基材に塗布する。塗布方法としては、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。本発明の好ましい態様によれば、組成物はスプレーにより塗布されることが好ましい。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、光触媒コーティング組成物の塗布の前に、基材表面が予備加熱されることが好ましい。予備加熱は、基材の表面を20℃～400℃に加熱することにより行われる。加熱された基材表面に塗布された光触媒コーティング組成物は、均一に広がり、むらのない塗膜が得られるので有利である。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、光触媒コーティング組成物が塗布された基材表面を急速加熱の前に乾燥させてもよい。基材には後記する急速加熱により大量の熱量が負荷される。基材上に余分な水分または溶媒成分が存在すると、急激な温度変化による水または溶媒成分の急激な蒸発などにより基材表面の平滑度が失われてしまうおそれがある。よって、乾燥により予め余分な水分または溶媒成分を除くことが望ましいことがある。乾燥は送風または加熱により行われてよい。

図1(a)は、基材1に光触媒コーティング組成物の層2aが塗布された状態を模式的に表したものである。後記する急速加熱によってこの光触媒コーティング組成物の層2aは、光触媒機能を基材1に付与する薄膜2bとなり、光触媒機能を有する機能材3が得られる。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、光触媒コーティング組成物を基材表面に積層状または多層状に塗布することが可能である。具体的には、光触媒コーティング組成物として、組成の同一なまたは異なるものを用意し、それらを前記

基材表面に順次塗布する。組成が同一のものである場合、積層状または多層状に塗布するとは、いわゆる重ね塗りであり、均一でむらのない塗布が可能となる。

また、本発明の別の態様によれば、まずバインダーと溶剤とからなり、実質的に光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含まない組成物を塗布した後、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含む光触媒コーティング組成物または光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体とバインダーとを含む光触媒コーティング組成物を塗布することが好ましい。非架橋酸素の機能を十分に発揮させる態様としては、先に光触媒組成物を塗布した後に、バインダーと溶剤とからなる組成物を塗布する様な積層または多層構造が好ましい。図2は、この態様による機能材を模式的に表したものである。基材1に光触媒コーティング組成物の層2aが塗布され、さらにこの層2aの上に、バインダーと溶剤とからなる層4aを塗布する。後記する急速加熱によってこの光触媒コーティング組成物の層2aは、光触媒機能を基材1に付与する薄膜2bとなり、層4aは非架橋酸素を有し親水性の発揮に寄与する層4bとなり、光触媒機能を有する機能材3が得られる。

#### (d) 急速加熱

上記のようにして光触媒コーティング組成物が塗布された基材表面は、急速加熱に付される。本発明において「急速加熱」とは、基材上の光触媒コーティング組成物には熱量が均一に行き渡るが、基材全体が表面と同様の温度に加熱されるには至らない程度の時間で加熱することを意味する。従って、急速加熱は基材の表面にのみ集中して熱量を与えることにより行われることが好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、基材の表面温度を100℃～800℃に加熱することにより行われることが好ましく、より好ましくは150℃～600℃の範囲である。さらに、上記の通り、基材全体が上記温度に至らないような時間で加熱する。具体的には、急速加熱の時間は2秒～60秒程度が好ましく、より好ましくは5～30秒である。基材の表面が上記温度になるように急速に加熱することで、十分な性能の光触媒機能を有する機能材を効率よく製造することができる。とりわけ、上記温度範囲による加熱によって、上記した非架橋酸素が効率よく形成され、親水性の発揮に極めて有利であるからである。また、基材全体が上

記のような高温至らないことから、加熱の衝撃のために昇温時に割れたり、クラックが入ることが有効に防止され、さらには冷却時にも同様の現象を有効に防止できるとの利点を得られる。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、急速加熱中、加熱温度が実質的に一定に保たれることが好ましい。また、本発明の好ましい態様によれば、急速加熱中の前記基材がおかれる雰囲気温度は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

さらに本発明の好ましい態様によれば、急速加熱は単位面積当たりの発熱量が  $120\text{MJ}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  以上である発熱手段により行われることが好ましく、より好ましくは  $400\text{MJ}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  以上である。

急速加熱された基材は、その後冷却され、最終的な機能材とされる。本発明の好ましい態様によれば、この冷却は急速に行われてもよい。

#### 多機能材の製造装置

本発明によれば、上記した機能材の製造方法を実施するのに好ましい装置が提供される。

図3は、本発明による機能材の製造装置の説明図である。図に示す装置は、本発明による装置と、基材の製造装置とが連続して配設された装置である。図に示す装置は、基材としてまずいわゆる陶器を製造する成形装置5、施釉装置6、および焼成装置7からなる装置と、光触媒コーティング組成物の塗布装置8、急速加熱装置9、および冷却領域10とからなる本発明による装置とが連続して配設され、さらに各装置内および装置間において連続して基材を搬送可能な搬送装置16を備えてなる。したがって、基材成形装置5、施釉装置6、および焼成装置7からなる基材の製造装置は、本発明による方法を適用しようとする基材に応じて適宜選択され他の構成とされてよい。なお、本発明による装置とは、光触媒コーティング組成物の塗布装置8、急速加熱装置9、および冷却領域10とからなる装置のみならず、図3に示されるような基材の製造から光触媒機能を有する機能材を一貫して製造可能な装置をも含む意味に用いる。すなわち、光触媒コーティング組成物の塗布装置8、急速加熱装置9、および冷却領域10とからなる装置が、基材の製造装置の下流に直ちに配置されてなる構成も本発明の範囲に含ま

れるものである。

図中の成形装置 5 により基材を成形し、施釉装置 6 により釉薬を塗布された後、基材は焼成装置 7 により焼成される。焼成装置 7 によって焼成された基材は依然として高い温度を有している。本発明の好ましい態様によれば、基材がある程度の高い温度にある状態で、光触媒コーティング組成物の塗布が行われることが好ましい。

図中の塗布装置 8 は、塗布方法として選択した手法に応じて構成されてよい。例えば、スプレーコーティングを選択した場合には、光触媒コーティング組成物をスプレーする装置を含んで構成される。

図 4 は、図 3 中の急速加熱装置 9 の構造を模式的に表したものである。この急速加熱装置 9 は、発熱体 21 と、それを覆いかつ加熱空間を形成する耐熱材料 22 と、加熱しようとする基材 23 を前記加熱空間内に保持しかつ図中の矢印 A 方向に基材を搬送する搬送手段 16 と、前記加熱空間に基材を搬入搬出するための搬入口 24 と搬出口 25 とから基本的になる。

発熱体 21 は、基材を急速加熱可能な構成であれば特に限定されず、電気的な発熱体、ガス、その他の燃料を燃焼させて熱量を発生させる発熱体などが利用可能である。上記のように、急速加熱は単位面積当たりの発熱量が  $120 \text{ MJ/m}^2 \cdot \text{h}$  以上である発熱手段により行われることが好ましく、より好ましくは  $400 \text{ MJ/m}^2 \cdot \text{h}$  以上であるから、これら熱量を発生可能な発熱体とすることが好ましい。また、発熱体から基材の表面までの距離は、急速加熱に十分な熱量が基材に加わる範囲で適宜決定されてよいが、 $5 \text{ mm} \sim 300 \text{ mm}$  程度が一般的であろう。従って、発熱体を基材間での距離が上記範囲にあるように固定または変動可能に設けられてなることが好ましい。

また、上記のように、急速加熱中は加熱温度を実質的に一定に保つことが好ましい。よって、急速加熱装置の加熱空間は断熱材料 22 によって十分に断熱されるとともに、搬入口 24 と搬出口 25 とからの熱の損失の影響が小さくなるようにされることが好ましい。搬入口 24 と搬出口 25 とは図 4 に示されるように常時開放されていてもよいが、基材の搬入搬出に伴い開閉するよう構成されてもよい。急速加熱の温度が実質的に一定に保たれる領域の長さは適宜決定されてよい。

が、5 cm以上30 m以下とされることが一般的であろう。

搬送装置16は、基材を加熱空間において保持し搬送可能であればその構成は問わないが、ベルトコンベアまたはローラコンベアが好ましく用いられる。本発明の好ましい態様によれば、加熱空間内における熱伝達が良好に行われるよう、搬送装置16は加熱空間を必要以上に熱的に区画しないよう構成されることが好ましい。たとえば、搬送手段として、20%以上の表面開口率を有する耐熱性多孔ベルトまたはローラ群からなるベルトコンベアまたはローラコンベアを用いることが好ましい。さらに、別の好ましい態様によれば、搬送手段は50 mm×50 mm以下の網目の耐熱性網からなるベルトコンベア、あるいはピッチが1 m以上300 mm以下の連続する耐熱性ローラ群からなるローラコンベアとすることが好ましい。

冷却装置10により、急速加熱された基材表面を室温まで冷却する。この装置は、基材を室温雰囲気において室温まで基材表面の温度を下げる機能を有する。室温まで基材表面の温度を下げる機能を有する限り、この装置は基材表面が室温の空気に単に触れるよう構成されてもよく、また室温または室温よりも若干高いまたは低い空気を強制的に基材に吹き付けることで基材表面の温度を下げるよう構成されてもよい。但し、急激な冷却は機能材の表面に亀裂等を生じさせるおそれがあるので、そのような弊害が生じない範囲で急速に冷却することが望ましい。

図5は、光触媒コーティング組成物の塗布の前に、前記基材表面を予備加熱する予備加熱装置を備えた装置を示すものである。この予備加熱装置によって基材表面を加熱し、光触媒コーティング組成物を均一に塗布できる温度まで基材表面の温度を上げておくことができる。図5に示す装置は、予備加熱装置11を塗布装置8の前に設けた構成を示したものである。上記したように、この予備加熱装置によって基材の表面を20℃～400℃に加熱することが好ましい。なお、この予備加熱装置11の上流には図3に示される基材を製造する成形装置5、施釉装置6、および焼成装置7からなる装置が連結されてよいことは無論である。但し、焼成装置7によって焼成された基材は依然として高い温度を有していることから、基材の製造と一貫して光触媒機能を有する機能材が製造される場合には、この予備加熱装置は不要であることが一般的である。従って、この予備加熱装置

が必要となるのは、別途基材が製造され、その基材が十分な温度を有していない場合となることが通常であろう。

さらに図5の装置は、塗布装置8により光触媒コーティング組成物が塗布された基材を乾燥する乾燥装置12を、急速加熱装置9の前に備えてなる。この乾燥装置12は、送風手段または加熱手段をそなえ、余分な水分または溶媒成分を基材表面から除くものである。図5の装置において、急速加熱装置9および冷却装置10は図3に記載の装置と同一であってよい。

### [実 施 例]

#### 実施例1

##### (a) 光触媒コーティング組成物の調製

まず、チタンゾル（石原産業株式会社製、商品名 STS-21）と、シリカゾル（日産化学株式会社製、商品名 スノーテックス S）、リチウムシリケート（日本化学株式会社製、商品名 珪酸リチウム 35）とを混合し、酸化チタン1重量部に対して1%硝酸銀水溶液1重量部、0.3%酢酸銅水溶液2重量部を添加し、紫外線（紫外線強度約  $1\text{ mW} / \text{cm}^2$ ）を4時間照射した。この間溶液を攪拌して、紫外線が十分照射されるようにした。この操作によって、光触媒コーティング組成物として、最終濃度が銀および銅を酸化チタン光触媒に担持させたチタンゾル（固形分0.1%）0.2重量%、シリカゾル0.3重量%、リチウムシリケート0.4重量%である混合ゾルを調製した。

##### (b) 基材の調製

図3に示される装置の成形装置5で陶磁器原料をプレス成形して素地を得た後、施釉装置6で、得られた素地の表面に釉薬を塗布した。続いて、焼成温度1150℃に設定された焼成装置7であるローラーハースキルン内を40分間通過させて焼成して、タイルを得た。

##### (c) 機能材の製造

図3に示される装置の塗布装置8内において、得られたタイルの温度がローラーハースキルンの出口において150℃となったとき、上で調製した光触媒コーティング組成物をタイルの表面にスプレー塗布した。塗布量は  $15\text{ g} / \text{m}^2$  とした。タイルの温度が150℃と高温であることから、余分な水分は瞬時に蒸

発し、固形分のみがタイル表面に均一に積層し、約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜が形成された。

次に、タイルを塗布装置8に連続的に配設された急速加熱装置である炉内へ搬入した。炉内上部の発熱体は高密度に配設され、炉内雰囲気温度は約 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ であり、熱量は炉内の単位面積当たり約 $1600\text{ MJ}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ とされ、加熱面積 $30\text{ cm}\times 150\text{ cm}$ であった。タイルが炉内におかれた時間は約30秒間であり、タイルが発熱体下に置かれた時間は約10秒であった。その結果、タイル表面に形成された薄膜は、タイル表面に完全に固定化された。

炉から搬出されたタイルの表面温度は $300^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ に上昇していた。タイルは続いて、タイルの上下より冷風を吹き付けることによりタイルを冷却する冷却装置に導入され、3mの間で $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ まで冷却された。

こうして得られた機能材のタイルは、光触媒機能を有し、抗菌性、防汚性、防臭性などの分解機能が強く、更に親水性を有するものであった。また、タイル表面上に形成された薄膜の強度（硬度）は、モース硬度で4以上であり、さらに耐摩耗性、耐薬品性にすぐれる強固な膜であった。

また、薄膜の水に対する湿潤熱を評価したところ、 $500\text{ erg}/\text{cm}^2$ と高いものであったので十分な親水性を発揮できていると考えた。この湿潤熱は溶媒に対するぬれさの一つの指標と考えられているものであり、高いということはその溶媒に対してぬれやすいということを示すものである。

## 実施例2

### (a) 光触媒コーティング組成物の調製

光触媒コーティング組成物の調製は、1%硝酸銀水溶液1重量部と、0.3%酢酸銅水溶液2重量部に代えて3%酢酸銅水溶液を1重量部用いた以外は、実施例1と同様にして行った。

### (b) 基材の調製

実施例1に準じて、大型タイル（ $0.9\text{ m}\times 1.8\text{ m}$ ）を調製した。すなわち、図3の装置の成形装置5で陶磁器原料を押し出し成形して素地を得た後、施釉装置6で素地の表面に釉薬を塗布し、焼成装置7としての焼成温度 $1150^{\circ}\text{C}$ に設

定されたローラーハースキルン内を3時間通過させて焼成して、大型タイルを得た。

### (c) 機能材の製造

図3の装置の塗布装置8内において、得られたタイルの温度が80℃であるとき、実施例1と同様の光触媒コーティング組成物をタイルの表面にスプレー塗布した。塗布量は $15 \text{ g/m}^2$ とした。タイルの温度が80℃と高温であることから、余分な水分は瞬時に蒸発し、固形分のみがタイル表面に均一に積層し、約 $0.1 \mu\text{m}$ の薄膜が形成された。

次に、タイルを塗布装置8に連続的に配設された急速加熱装置である炉内へ搬入した。炉内上部の発熱体は高密度に配設され、炉内雰囲気温度は約800～1000℃であり、熱量は炉内の面積当たり約 $1600 \text{ MJ/m}^2 \cdot \text{h}$ とされ、加熱面積 $1.5 \text{ m} \times 28 \text{ m}$ であった。タイルが炉内におかれた時間は約60秒間であり、タイルが発熱体下に置かれた時間は約50秒であった。その結果、タイル表面に形成された薄膜は、タイル表面に完全に固定化された。

炉から搬出されたタイルの表面温度は200℃～250℃に上昇していた。タイルは流いて、水を噴霧することによりタイルを冷却する冷却装置に導入され、10mの間で100℃～150℃まで冷却された。

こうして得られた光触媒機能を有する機能材のタイルは、光触媒機能を有し、抗菌性、防汚性、防臭性などの分解機能が高く、更に親水性を有するものであった。また、タイル表面上に形成された薄膜の強度（硬度）は、モース硬度で4以上であり、さらに耐摩耗性、耐薬品性にすぐれる強固な膜であった。

## 実施例3

### (a) 光触媒コーティング組成物の調製

光触媒コーティング組成物として、チタンアルコキシド（チタンテトライソプロポキシド）およびオルトけい酸テトラエチルを、それらの濃度がそれぞれ5重量%、1重量%となるように、イソプロピルアルコールで希釈した調製した。

### (b) 基材

基材として $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ の大きさのガラス板を用意した。



### (c) 機能材の製造

機能材を図5に示される装置により製造した。但し、用いた装置にあっては、塗布装置8と乾燥装置12とが交互に3度繰り返して設けられてなるものである。まず、40℃に温度設定した予備加熱装置11により、ガラスの表面温度を40℃に加熱した。その後、ガラス表面に光触媒コーティング組成物をスプレー塗布した。塗布量は $5\text{ g/m}^2$ とした。ガラスの温度が40℃と低温であり、水分およびアルコール分が蒸発しにくいことから、塗布後100℃で乾燥させ、塗布と乾燥を3回繰り返すことで積層し、固形分のみがガラス表面に均一に積層し、約0.1  $\mu\text{m}$ の薄膜が形成された。

次に、ガラスを、最後の乾燥装置12に連続的に配設された急速加熱装置9である炉内へ搬入した。炉内上部の発熱体は高密度に配設され、炉内雰囲気温度は約550℃であった。ガラスが炉内におかれた時間は約2秒間であり、その結果、ガラス表面に形成された薄膜は、ガラス表面に完全に固定化された。

炉から搬出されたガラスの表面温度は250℃～350℃に上昇していた。ガラスは続いて、強制的に風をあてることによりガラスを冷却する冷却装置に導入され、3mの間で50℃～150℃まで冷却された。

得られた機能材は、表面の平滑性が高く、光触媒機能を有し、分解機能が高く、更に親水性が大きいものであった。

また、ガラス表面上に形成された薄膜の硬度（モース硬度）は4以上と硬く、また耐摩耗性、耐薬品性に優れた強固な膜であった。

## 実施例4

### (a) 光触媒コーティング組成物の調製

実施例1と同様の光触媒コーティング組成物を用意した。

### (b) 基材

基材として、表面にアクリルウレタン塗膜、更にフッ素樹脂塗膜が形成されてなる無機質化粧板を用意した。

### (c) 機能材の製造

機能材を図5に示される装置によって製造した。60℃に温度設定した予備加

熱装置 11 により、基材表面の温度を  $60^{\circ}\text{C}$  に加熱した。その後、基材表面に光触媒コーティング組成物をスプレー塗布した。塗布量は  $20\text{ g/m}^2$  とした。

次に、基材を、乾燥装置 12 に連続的に配設された急速加熱装置 9 へ搬入した。急速加熱装置 9 は、雰囲気温度  $250^{\circ}\text{C}$  のローラーハースキルン (RHK) であり、この RHK 内を約 45 秒で通過させて急速加熱した。その結果、光触媒コーティング組成物は無機質化粧板表面に完全に固定化された。

得られた光触媒機能を有する機能材は、表面の平滑性が高く、分解機能と撥油性を有し、耐摩耗性、耐薬品性に優れた強固な膜であった。

### 実施例 5

#### (a) 光触媒コーティング組成物の調製

まず、チタンゾル (STS-21) と、シリカルゾル (日産化学株式会社製、商品名 スノーテックス 0)、リチウムシリケート (日産化学株式会社製、商品名 リチウムシリケート 35)、界面活性剤 (花王 エマルゲン 707) とを混合し、酸化チタン 1 重量部に対して 1% 硝酸銀水溶液 1 重量部、0.3% 酢酸銅水溶液 2 重量部を添加し、紫外線 (紫外線強度約  $1\text{ mW/cm}^2$ ) を 4 時間照射した。この間溶液を攪拌して、紫外線が十分照射されるようにした。この操作によって、光触媒コーティング組成物として、最終濃度が銀および銅を酸化チタン光触媒に担持させたチタンゾル 0.1% 重量%、シリカルゾル 0.1 重量%、リチウムシリケート 0.5 重量%、界面活性剤 0.001 重量%である混合ゾルを調製した。

#### (b) 基材

基材として洋食器皿を用意した。

#### (c) 機能材の製造

機能材を図 5 に示される装置により製造した。まず、 $100^{\circ}\text{C}$  に温度設定した予備加熱装置 11 により、皿の表面温度を  $100^{\circ}\text{C}$  に加熱した。その後、表面に光触媒コーティング組成物をスプレー塗布した。塗布量は  $40\text{ g/m}^2$  とした。皿の温度が  $100^{\circ}\text{C}$  と高温であることから、水分は瞬時に蒸発し、固形分のみが皿の表面に均一に積層し、約  $0.4\text{ }\mu\text{m}$  の薄膜が形成された。

次に、皿を、乾燥装置12に連続的に配設された急速加熱装置9である炉内へ搬入した。炉内上部の発熱体は高密度に配設され、炉内雰囲気温度は約800～1000℃であり、熱量は炉内の面積当たり約1600MJ/cm<sup>2</sup>・hとされ、加熱面積は30cm×150cmであった。皿が炉内におかれた時間は約10秒間であり、その結果、表面に形成された薄膜は、皿表面に完全に固定化された。

炉から搬出された皿の表面温度は250℃～300℃に上昇していた。皿は続いて、風冷することにより冷却する冷却装置に導入され、3mの間で50℃～150℃まで冷却された。

得られた皿は、光触媒機能を有し、抗菌性に優れたものであった。表面に付着したサラダオイルは水洗のみによって容易に除去することができた。

また、皿の表面上に形成された薄膜の強度（硬度）は、モース硬度で4以上の硬い膜となり、耐摩耗性、耐薬品性にすぐれる強固な膜であった。

#### 実施例6

機能材を図5に示される装置により製造した。まず、100℃に温度設定した予備加熱装置11により、タイルの表面温度を100℃に加熱した。その後、基材の表面に光触媒コーティング組成物であるチタンキレート0.05%をスプレー塗布した。水分は直ちに蒸発し、固形分がタイル表面に固定化され、約0.2μmの薄膜が形成された。

次に、タイルを、乾燥装置12に連続的に配設された急速加熱装置9である炉内へ搬入した。炉内上部の発熱体は高密度に配設され、炉内雰囲気温度は約800～1000℃であり、熱量は炉内の面積当たり約1600MJ/m<sup>2</sup>・hとされ、加熱面積は30cm×150cmであった。タイルが炉内におかれた時間は約10秒間であり、その結果、表面に形成された薄膜は、表面に完全に固定化された。

炉から搬出されたタイルの表面温度は250℃～300℃に上昇していた。タイルは続いて、風冷することにより冷却する冷却装置に導入され、3mの間で50℃～150℃まで冷却された。

得られた光触媒機能を有するタイルは、光触媒機能を有し、親水性および抗菌

性に優れたものであった。

また、タイルの表面上に形成された薄膜の強度（硬度）は、モース硬度で4以上の硬い膜となり、耐摩耗性、耐薬品性にすぐれる強固な膜であった。

#### 実施例7

機能材を図5に示される装置により製造した。タイルの表面温度を予備加熱装置にて100～300℃に加熱した後、酸化チタンゾル、アルカリ珪酸塩、アルミナゾルを所定量混合し $\text{TiO}_2$ が0.2%、 $\text{SiO}_2$ が0.1%、 $\text{Li}_2\text{O}$ が0.008%、 $\text{Na}_2\text{O}$ が0.012%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.0015%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.005%の濃度となるように調整した水溶性コーティング液をタイル表面 $1\text{cm}^2$ あたり2～3 $\mu\text{g}$ スプレー塗布した。水分は直ちに蒸発し、固形分がタイル表面に固定化された。次に、乾燥装置12に連続的に配設された急速加熱装置9にて炉内温度約850℃、熱量1200MJ/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、加熱面積0.6 $\text{m}^2$ で焼成した。この時タイルの表面温度は最高温度で480℃であった。タイルが炉内に置かれた時間は約15秒であり、その結果表面に薄膜が形成された。サンプルの光触媒活性を調べるために、1%の硝酸銀溶液をサンプル表面に塗布し、BLBランプ下に5分間放置した後の色差（ $\Delta E$ ）を測定すると約18であった。また、サンプルをBLBランプ下に24時間放置した後水の接触角は約5度であった。

#### 実施例8

機能材を図5に示される装置により製造した。予備加熱装置11にてタイルの表面温度を200℃に加熱した後、銅をドーピングした酸化チタンゾル、アルカリ珪酸塩を混合し $\text{TiO}_2$ が0.08%、 $\text{CuO}$ が0.004%、 $\text{SiO}_2$ が0.3%、 $\text{Li}_2\text{O}$ が0.025%、 $\text{Na}_2\text{O}$ が0.04%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.005%の濃度となるように調整した水溶液を基材表面 $1\text{cm}^2$ あたり2～3 $\mu\text{g}$ スプレー塗布した。水分は直ちに蒸発し、固形分がタイル表面に固定化された。次に、乾燥装置12に連続的に配設された急速加熱装置9にて炉内温度約750℃、熱量1200MJ/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、加熱面積0.6 $\text{m}^2$ で焼成した。この時の焼成中の基材表面の最高温度は350℃であった。タイルが炉内に置かれた時間は約10秒であり、その結果

表面に薄膜が形成された。サンプルの光触媒活性を調べるために、1%の硝酸銀溶液をサンプル表面に塗布し、BLBランプ下に5分間放置した後の色差 ( $\Delta E$ ) を測定すると約3であった。また、サンプル表面の抗菌力は高いものであった。

## 請求の範囲

1. 光触媒機能を有する機能材の製造方法であって、  
基材表面に、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含む光触媒コーティング組成物を塗布し、  
前記基材表面を急速加熱して、前記光触媒性金属酸化物を前記基材表面に固定させることを含んでなる、方法。
2. 前記急速加熱が、前記基材表面を100℃～800℃に加熱することにより行われる、請求項1に記載の方法。
3. 前記急速加熱が、前記基材表面を150℃～600℃に加熱することにより行われる、請求項2に記載の方法。
4. 前記急速加熱中の前記基材がおかれる雰囲気温度が、100℃～1000℃である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。
5. 前記急速加熱の時間が、2秒～60秒である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。
6. 前記急速加熱中、加熱温度が実質的に一定に保たれる、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。
7. 前記光触媒コーティング組成物の塗布の前に、前記基材表面が予備加熱されてなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。
8. 前記予備加熱が、前記基材の表面を20℃～400℃に加熱することにより行われる、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。
9. 前記急速加熱が、前記基材の表面にのみ集中して熱量を与えることにより行われる、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。
10. 前記急速加熱が、単位面積当たりの発熱量が $120\text{ MJ/m}^2 \cdot \text{h}$ 以上である発熱手段により行われる、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。
11. 前記光触媒コーティング組成物が塗布された基材を、前記急速加熱の前に乾燥させる、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。
12. 前記急速加熱に付された基材表面を、その後急速に冷却する、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

13. 前記光触媒性金属酸化物が、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、および $\text{V}_2\text{O}_5$ からなる群から選択されるものである、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

14. 前記光触媒性金属酸化物の前駆体が、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Fe}$ 、および $\text{V}$ からなる群から選択される金属を少なくとも一つ以上を含んでなる化合物であって、前記急速加熱により光触媒性金属酸化物となるものである、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

15. 前記光触媒コーティング組成物が、バインダーをさらに含んでなるものである、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

16. 前記バインダーが、無機酸化物粒子、シリコン樹脂皮膜を形成可能なシリコン樹脂皮膜前駆体、およびシリカ皮膜を形成可能なシリカ皮膜前駆体からなる群から選択される少なくとも一種と溶媒とを含むものである、請求項15に記載の方法。

17. 前記バインダーが、  
 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Fr}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Hf}$ 、もしくはランタノイドまたはそれらの化合物と、  
一般式 $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ （ここで $\text{Me}$ はアルカリ金属を表す）で表されるアルカリシリケートと  
を含んでなるものである、請求項15に記載の方法。

18. 組成の同一なまたは異なる複数の前記光触媒コーティング組成物を用意し、それらを前記基材表面に積層状または多層状に塗布する、請求項1～17のいずれか一項に記載の方法。

19. 光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含む光触媒コーティング組成物または光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体とバインダーとを含む光触媒コーティング組成物と、バインダーを含有し、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を実質的に含まない少なくとも一種のコーティング組成物とを用意し、

それらを前記基材表面に多層状に塗布し、

その後急速加熱する、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

20. 前記光触媒コーティング組成物が、Ag、Cu、およびZn、白金族金属ならびにそれらの酸化物から選択される金属および／または金属酸化物をさらに含んでなる、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。

21. 前記金属および金属酸化物が、前記光触媒性金属酸化物の表面に担持されてなるものである、請求項20に記載の方法。

22. 前記金属および金属酸化物の前記光触媒性金属酸化物の表面への担持が紫外光の照射による光還元固定化により行われたものである、請求項21に記載の方法。

23. 前記光触媒コーティング組成物中の前記光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体の濃度が、固形分濃度で0.001%～35wt%である、請求項1～22のいずれか一項に記載の方法。

24. 前記光触媒コーティング組成物が、前記バインダーを、前記光触媒性金属酸化物およびその前駆体1重量部に対して0.001～100重量部含んでなる、請求項1～23のいずれか一項に記載の方法。

25. 前記光触媒コーティング組成物が、前記バインダーを、前記光触媒性金属酸化物およびその前駆体1重量部に対して0.1～5重量部含んでなる、請求項1～24のいずれか一項に記載の方法。

26. 前記基材が、金属、無機材料、有機材料、またはその複合材からなる、請求項1～25のいずれか一項に記載の方法。

27. 製造される光触媒機能を有する機能材が、内装材または外装材である、請求項1～26のいずれか一項に記載の方法。

28. 製造される光触媒機能を有する機能材が、タイル、衛生陶器、食器、ケイカル板、建材、セラミック基板、半導体材料、磚子、ガラス、鏡である、請求項1～26のいずれか一項に記載の方法。

29. 光触媒機能を有する機能材の製造装置であって、  
基材表面に、光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体を含む光触媒コーティング組成物を塗布する塗布手段と、

前記基材表面を急速加熱して、前記光触媒性金属酸化物を前記基材表面に固定させる加熱手段と



とを少なくとも備えてなる、装置。

30. 請求項1～28に記載の方法を実施するための、請求項29に記載の装置。

31. 前記急速加熱手段が、単位面積当たりの発熱量 $120\text{ MJ/m}^2 \cdot \text{h}$ 以上を有するものである、請求項30または31に記載の装置。

32. 前記加熱手段が、加熱温度を実質的に一定に保ち得るものである、請求項29～31のいずれか一項に記載の装置。

33. 前記急速加熱手段により加熱温度が実質的に一定に保たれる領域の長さが、5 cm以上30 m以下である、請求項29～32のいずれか一項に記載の装置。

34. 前記急速加熱手段が、発熱体と、それを覆いかつ一定の加熱空間を形成する耐熱材料と、前記基材を前記加熱空間内に保持する保持手段と、前記加熱空間に前記基材を搬入搬出するための搬入搬出口とを少なくとも含んでなる、請求項29～33のいずれか一項に記載の装置。

35. 前記発熱体が、該発熱体から前記基材の表面までの距離が5 mm～300 mmの範囲となるよう固定または変動可能に設けられてなる、請求項29～34のいずれか一項に記載の装置。

36. 前記光触媒コーティング組成物の塗布の前に、前記基材表面を予備加熱する予備加熱手段をさらに備えてなる、請求項29～35のいずれか一項に記載の装置。

37. 前記塗布手段により光触媒コーティング組成物が塗布された基材を乾燥する乾燥手段をさらに備えてなる、請求項29～35のいずれか一項に記載の装置。

38. 前記加熱手段により加熱された基材表面を急速に冷却させる冷却手段をさらに備えてなる、請求項29～37のいずれか一項に記載の装置。

39. 基材を装置内で連続して移動搬送させることが可能な搬送手段を備えてなる、請求項29～38のいずれか一項に記載の装置。

40. 前記塗布手段の下流に前記急速加熱手段が直ちに配置されてなる、請求項29～39のいずれか一項に記載の装置。

41. 基材の製造装置の下流に直ちに配置されてなる、請求項29～40のいずれか一項に記載の装置。

42. 前記搬送手段が、ベルトコンベアまたはローラコンベアである、請求項29～41のいずれか一項に記載の装置。

43. 前記搬送手段が、20%以上の表面開口率を有する耐熱性多孔ベルトまたはローラ群からなるベルトコンベアまたはローラコンベアである、請求項42に記載の装置。

44. ベルトコンベアが50mm×50mm以下の網目の耐熱性網からなる、請求項42に記載の装置。

45. ローラコンベアが、ピッチが1mm以上300mm以下の連続する耐熱性ローラからなる、請求項42に記載の装置。

46. 請求項1～28のいずれか一項に記載の方法または請求項29～45のいずれか一項に記載の装置によって製造された、光触媒機能を有する機能材。

47. 光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体と、アルカリシリケートおよび／またはその前駆体とのみから実質的になる、光触媒コーティング組成物。

48. 金属および／または金属酸化物をさらに含んでなる、請求項47に記載の光触媒コーティング組成物。

49. 前記金属および金属酸化物が、Cu、Ag、Pt、Co、Fe、Ni、Cu<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>O、Au、Zn、Cr、MnおよびMoからなる群から選択される少なく一種の粒子である、請求項48に記載の光触媒コーティング組成物。

50. 前記金属酸化物が、Si、Al、K、Li、Na、Cs、RbおよびFrからなる群から選択される少なくとも一種の金属の酸化物である、請求項48に記載の光触媒コーティング組成物。

51. 前記金属および／または金属酸化物が、前記光触媒性金属酸化物および／またはその前駆体に予め担持されてなる、請求項48または49に記載の光触媒コーティング組成物。

52. 前記金属および／または金属酸化物の担持が光還元により行なわれたものである、請求項51に記載の光触媒コーティング組成物。

## 3.1

53. 光触媒性金属酸化物と、アルカリシリケートとのみから実質的になる層が、基材表面に形成されている、親水性機能材。

54. 前記層が、金属および／または金属酸化物をさらに含有してなる、請求項53に記載の親水性機能材。

55. 前記金属および金属酸化物が、Cu、Ag、Pt、Co、Fe、Ni、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、Au、Zn、Cr、MnおよびMoからなる群から選択される少なくとも一種の粒子である、請求項54に記載の親水性機能材。

56. 前記金属酸化物が、Si、Al、K、Li、Na、Cs、RbおよびFrからなる群から選択される少なくとも一種の金属の酸化物である、請求項54に記載の親水性機能材。

57. 前記金属および／または金属酸化物が、前記光触媒性金属酸化物に予め担持されてなる、請求項54または55に記載の親水性機能材。

58. 前記金属および／または金属酸化物の担持が光還元により行なわれたものである、請求項57に記載の親水性機能材。

1 / 4

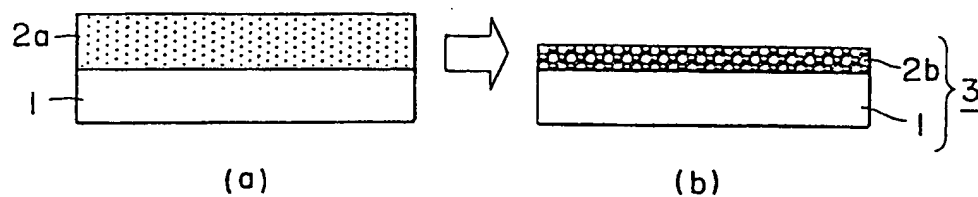


FIG. 1

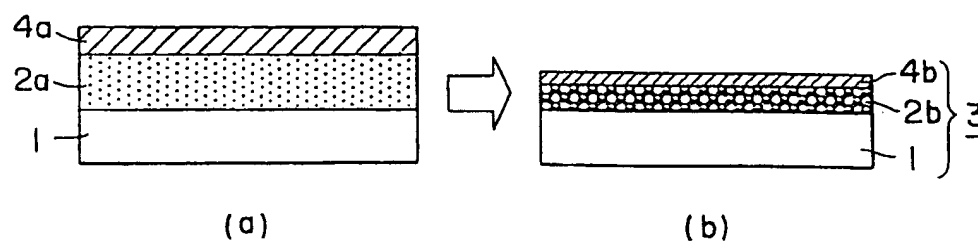


FIG. 2

2/4

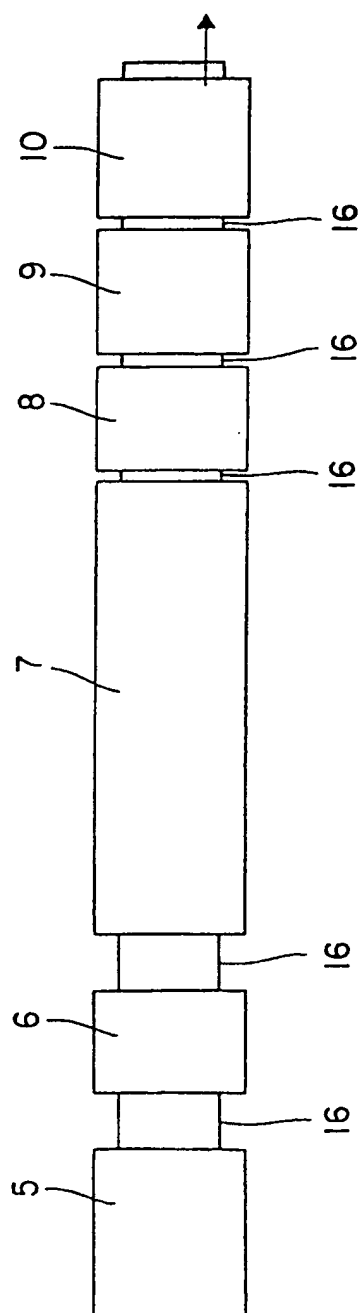


FIG. 3

3/4

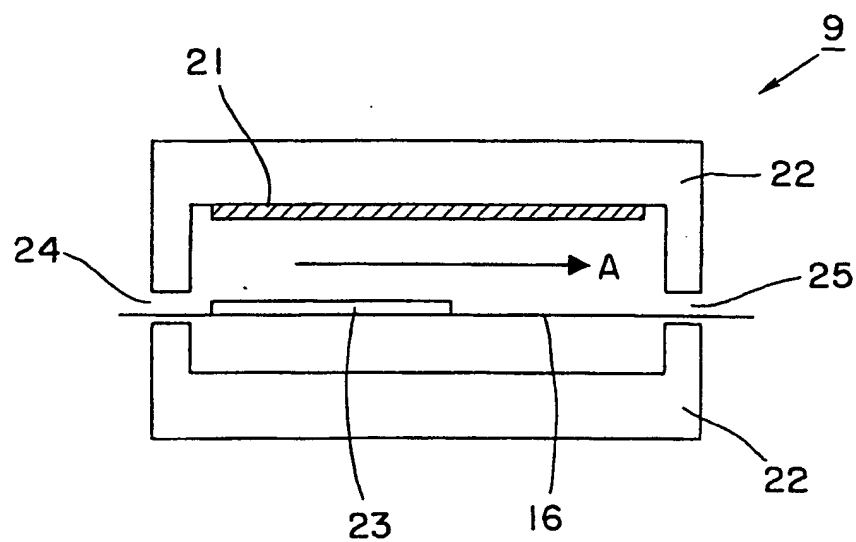


FIG. 4

4 / 4

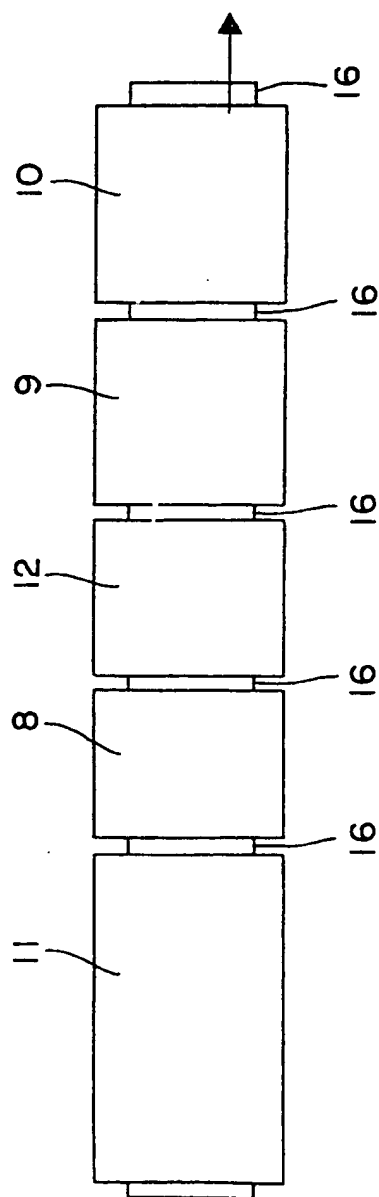


FIG. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/04126

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B01J35/02, C09D1/00, 5/00, B05D5/00, 7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B01J35/02, C09D1/00, 5/00, B05D5/00, 7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-180118, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 7 July, 1998 (07. 07. 98), Claims ; Par. Nos. [0020] to [0032] ; Examples (Family: none)	1-6, 9, 10, 12-14, 18, 26-35, 38-42, 46
Y		7, 8, 11, 15-17, 19-25, 36, 37, 42-45
Y	JP, 10-1879, A (Komatsu Seiren Co., Ltd.), 6 January, 1998 (06. 01. 98), Claims ; Par. Nos. [0001], [0024], [0025] ; Examples (Family: none)	11, 15-17, 19, 23-25, 37
Y	JP, 9-40872, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 10 February, 1997 (10. 02. 97), Claims ; Par. Nos. [0015], [0016] ; Examples (Family: none)	7, 8, 36

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 October, 1999 (26. 10. 99)

Date of mailing of the international search report  
9 November, 1999 (09. 11. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04126

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-131841, A (TOTO Ltd.), 28 May, 1996 (28. 05. 96), Claims ; Par. No. [0009] (Family: none)	20-22, 48, 49, 51, 52, 54, 55, 57, 58
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 1-131865 (Laid-open No. 3-72297) (Akira Itou), 22 July, 1991 (22. 07. 91), Claims (Family: none)	42-45
X	JP, 8-318166, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 3 December, 1996 (03. 12. 96), Full text & US, 5658841, A	47, 53 48-52, 54-58
Y	JP, 9-56792, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 4 March, 1997 (04. 03. 97), Claims (Family: none)	50, 56

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>6</sup> B01J 35/02, C09D 1/00, 5/00, B05D 5/00, 7/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>6</sup> B01J 35/02, C09D 1/00, 5/00, B05D 5/00, 7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案掲載公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-180118, A(住友金属工業株式会社) 7.7月. 1998(07.07.98), 特許請求の範囲, [0020]~[0032], 実施例(ファミリーなし)	1-6, 9, 10, 12-14, 18, 26-35, 38-42, 46
Y		7, 8, 11, 15-17, 19-25, 36, 37, 42-45
Y	JP, 10-1879, A(小松精練株式会社) 6.1月. 1998(06.01.98), 特許請求の範囲, [0001], [0024]~[0025], 実施例(ファミリーなし)	11, 15-17, 19, 23-25, 37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 10. 99

国際調査報告の発送日

09.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4 G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-40872, A(日本化薬株式会社)10. 2月. 1997(10. 02. 97), 特許請求の範囲, 【0015】～【0016】, 実施例(ファミリーなし)	7, 8, 36
Y	JP, 8-131841, A(東陶機器株式会社)28. 5月. 1996(28. 05. 9 6), 特許請求の範囲, 【0009】(ファミリーなし)	20-22, 48, 49, 51, 52, 54, 55, 57, 58
Y	日本国実用新案登録出願1-131865号(日本国実用新案登録出願公 開3-72297号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム(伊藤 璋)22. 7月. 1991(22. 07. 91), 実用新案登録 請求の範囲(ファミリーなし)	42-45
X	JP, 8-318166, A(工業技術院長)3. 12月. 1996(03. 12. 96), 明 細書全文&US, 5658841, A	47, 53
Y		48-52, 54-58
Y	JP, 9-56792, A(三菱製紙株式会社)4. 3月. 1997(04. 03. 97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	50, 56